

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水溶媒と支持塩を含む電解液とセパレータとガスケットからなる電気二重層キャパシタの製造方法において、前記正極と前記負極と前記非水溶媒と前記電解液と前記セパレータと前記ガスケットをかしめ封口により前記電気二重層キャパシタ内部に組み立てる工程と、加熱する工程とからなる電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項2】 前記加熱後、前記キャパシタの外部への接続端子を溶接する請求項1記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項3】 前記加熱温度が180℃から300℃である請求項1記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項4】 回路基板上に電気二重層キャパシタ配置する実装方法において、正極と負極と非水溶媒と電解液とセパレータとガスケットをかしめ封口により前記電気二重層キャパシタ内部に組み立てる組立工程と、加熱工程と、前記回路基板上に前記電気二重層キャパシタを配置しリフローはんだづけする工程からなる実装方法。

【請求項5】 前記組立工程の後に、前記電気二重層キャパシタに接続端子を溶接する工程を有する請求項4記載の実装方法。

【請求項6】 前記加熱工程における時間に対する温度のプロファイルと、前記リフローはんだ付けの時間に対する温度のプロファイルとの差が、0～150℃の加熱領域において±50%以内である請求項4記載の実装方法。

【請求項7】 前記加熱工程と前記リフローはんだ付けの工程の時間の差が、前記0～150℃の加熱領域において±50%以内である請求項4記載の実装方法。

【請求項8】 前記加熱工程における時間に対する温度のプロファイルと、前記リフローはんだ付けの時間に対する温度のプロファイルとの差が、150～180℃の加熱領域において±20%以内である請求項4記載の実装方法。

【請求項9】 前記加熱工程と前記リフローはんだ付けの工程の時間の差が、

前記150～180℃の加熱領域において±20%以内である請求項4記載の実装方法。

【請求項10】 前記加熱工程における時間に対する温度のプロファイルと、前記リフローはんだ付けの時間に対する温度のプロファイルとの差が、180℃～300℃の加熱領域において±10%以内である請求項4記載の実装方法。

【請求項11】 前記加熱工程と前記リフローはんだ付けの工程の時間の差が、前記180℃～300℃の加熱領域において±10%以内である請求項4記載の実装方法。

【請求項12】 ゴム系接着剤の少なくとも表面にアスファルトを有する電気二重層キャパシタのシール材。

【請求項13】 前記アスファルトが原油を加熱した留分である請求項12記載の電気二重層キャパシタのシール材。

【請求項14】 前記ゴム系接着剤の内部に前記アスファルトを有する請求項12記載の電気二重層キャパシタのシール材。

【請求項15】 前記アスファルトが前記ゴム系接着材の1%以上50%以下である請求項12記載の電気二重層キャパシタのシール材。

【請求項16】 前記アスファルトが前記ゴム系接着材の5%以上20%以下である請求項12記載の電気二重層キャパシタのシール材。

【請求項17】 前記アスファルトがブローンアスファルトである請求項12記載の電気二重層キャパシタのシール材。

【請求項18】 前記アスファルトがストレートアスファルトである請求項12記載の電気二重層キャパシタのシール材。

【請求項19】 前記ゴム系接着剤がブチルゴム系である請求項12記載の電気二重層キャパシタのシール材。

【請求項20】 有機溶媒中でゴム系接着剤にアスファルトを混合し作製した電気二重層キャパシタのシール材。

【請求項21】 有機溶媒中でゴム系接着剤にアスファルトを混合し作製する電気二重層キャパシタのシール材の製造方法。

【請求項22】 前記ゴム系接着剤がブチルゴム系である請求項21記載の

電気二重層キャパシタのシール材の製造方法。

【請求項 2 3】 前記混合後加熱を行う請求項 2 1 記載の電気二重層キャパシタのシール材の製造方法。

【請求項 2 4】 前記有機溶媒がトルエンである請求項 2 1 記載の電気二重層キャパシタのシール材の製造方法。

【請求項 2 5】 ゴム系接着材とアスファルトを有機溶媒で溶解し、正極缶の内面およびガスケットの負極と接する面に塗布し、乾燥し、前記正極と前記負極と前記非水溶媒と前記電解液と前記セパレータと前記ガスケットをかしめ封口により前記電気二重層キャパシタ内部に組み立てる工程と、加熱する工程とからなる電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 2 6】 前記アスファルトがストレートアスファルトである請求項 2 5 記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 2 7】 前記乾燥の温度が 8 0 度以上で用いるガスケットの融点以下である請求項 2 6 記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 2 8】 前記アスファルトがブローンアスファルトである請求項 2 5 記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 2 9】 前記乾燥の温度が 1 0 0 度以上で用いるガスケットの融点以下である請求項 2 8 記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 3 0】 前記加熱後、キャパシタ缶の表面に加熱終了を示すしるしを形成する請求項 2 5 記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 3 1】 正極と負極と非水溶媒と支持塩を含む電解液とセパレータとガスケットと外部への接続端子を有する電気二重層キャパシタにおいて、製造工程で一度加熱されていることを示すしるしを有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 3 2】 正極と負極と非水溶媒と支持塩を含む電解液とセパレータとガスケットからなり、略りフロー温度の加熱したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムを吸蔵放出可能な物質、リチウム金属または合金負極を負極活物質とし、リチウムを吸蔵放出可能な物質を正極の活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いるコイン型（ボタン型）電気二重層キャパシタのなかでリフローはんだ付け実装可能な電気二重層キャパシタおよびその製造方法に関するものである。

【従来の技術】

従来よりコイン型（ボタン型）電気二重層キャパシタは、高エネルギー密度、軽量であるといった特徴により、機器のバックアップ用の電源としての用途が増加している。

該キャパシタは、主にメモリーバックアップ電源として用いる場合、該キャパシタにハンダ付用の端子を溶接した後、メモリー素子とともにプリント基板上にハンダ付け実装されることが多い。従来、プリント基板上へのハンダ付は、ハンダごてを用いて行なわれていたが、機器の小型化あるいは高機能化にともない、プリント基板の同一面積内に搭載される電子部品を多くする必要が生じハンダ付のためにハンダごてを挿入する隙間を確保することが困難となってきた。また、ハンダ付け作業もコストダウンのため自動化が求められていた。

そこであらかじめプリント基板上のハンダ付を行なう部分にハンダクリーム等を塗布しておきその部分に部品を載置するか、あるいは、部品を載置後ハンダ小球をハンダ付部分に供給し、ハンダ付部分がハンダの融点以上、例えば、200～260℃となるように設定された高温雰囲気の中、例えば、炉内に部品を搭載したプリント基板を通過させることにより、ハンダを溶融させてハンダ付を行なう方法が用いられている（以下リフローハンダ付という）。

【発明が解決しようとする課題】

コイン型（ボタン型）でリフローハンダ付け実装可能な電気二重層キャパシタは、電解液に有機溶媒、正極に金属酸化物、負極には何等かの形で製造工程においての活物質にリチウムを加えたものを用いている。これらのキャパシタに用いる構成物は、キャパシタそのものの性格上活性なものが多い。そのため、製造工程のばらつきでこれらの構成物の比率が変化すると、キャパシタを製品基板に実装するリフローハンダ付けにおいて、膨らみ、漏液（電解液がキャパシタ外部に

漏れること)を起こす場合があった。

また、リフローハンダ付け実装可能な電気二重層キャパシタは、リフローハンダ付け後のキャパシタ性能を保証しなければならない。製造のばらつきにより、キャパシタ内の異物(水分等)が若干多い場合がある。常温におけるキャパシタ特性はほとんど変化がないが、リフローハンダ付け後や保存後急激にキャパシタ特性が劣化することがあった。

【課題を解決するための手段】

本発明では、正極と負極と非水溶媒と支持塩を含む電解液とセパレータとガスケットからなる電気二重層キャパシタの製造方法において、正極と負極と非水溶媒と電解液とセパレータとガスケットを、かしめ封口により電気二重層キャパシタ内部に組み立てる工程と、加熱する工程により電気二重層キャパシタを製造した。ここで加熱後、キャパシタの外部への接続端子を溶接することも可能である。加熱温度は180℃から300℃が可能である。ただし、上限の温度は用いるガスケット材質の融点以下に設定する必要がある。

本発明では回路基板上に電気二重層キャパシタ配置する実装方法において、正極と負極と非水溶媒と電解液とセパレータとガスケットを、かしめ封口により前記電気二重層キャパシタ内部に組み立てる組立工程と、加熱工程と、前記回路基板上に前記電気二重層キャパシタを配置しリフローはんだ付けする工程により回路基板上にキャパシタを実装した。ここで組立工程の後に、前記電気二重層キャパシタに接続端子を溶接することも可能である。そして加熱工程における時間に対する温度のプロファイルと、前記リフローはんだ付けの時間に対する温度のプロファイルとの差が、0～150℃の加熱領域において±50%以内であることが好ましい。

また加熱工程とリフローはんだ付けの工程の時間の差が、0～150℃の加熱領域において±50%以内であることが好ましい。

さらに加熱工程における時間に対する温度のプロファイルと、リフローはんだ付けの時間に対する温度のプロファイルとの差が、150～180℃の加熱領域において±20%以内であることが好ましい。

ここで加熱工程と前記リフローはんだ付けの工程の時間の差が、150～18

0℃の加熱領域において±20%以内であることが好ましい。

また加熱工程における時間に対する温度のプロファイルと、リフローはんだ付けの時間に対する温度のプロファイルとの差が、180℃～300℃の加熱領域において±10%以内であることが好ましい。

また加熱工程と前記リフローはんだ付けの工程の時間の差が、180℃～300℃の加熱領域において±10%以内であることが好ましい。

本願発明においては、ゴム系接着剤の表面にアスファルトを有する電気二重層キャパシタのシール材を使用する。ここでアスファルトが前記ゴム系接着剤の表面に互いに離間した点状に複数有することが好ましい。

またアスファルトが原油を加熱した留分であることが好ましい。さらにゴム系接着剤の内部に前記アスファルトを有することが好ましい。

そして、アスファルトがゴム系接着材の1%以上50%以下であることが好ましい。さらに、アスファルトが前記ゴム系接着材の5%以上20%以下であることが好ましい。

また、アスファルトがブローンアスファルトまたはストレートアスファルトであることが好ましい。

ここで、ゴム系接着剤がブチルゴム系であることが好適である。

本発明では、ゴム系接着剤にアスファルトを混合し、加熱した電気二重層キャパシタのシール材を使用した。

また、本願発明では、ゴム系接着剤にアスファルトを混合し、加熱する電気二重層キャパシタのシール材の製造方法を使用した。ここで、ゴム系接着剤がブチルゴム系であることが好ましい。ここで、混合を有機溶媒で行うと良い。さらに、有機溶媒がトルエンであることが好ましい。

本発明では、ゴム系接着材とアスファルトを有機溶媒で溶解し、正極缶の内面に塗布し、乾燥し、正極と負極と非水溶媒と電解液とセパレータとガスケットを、かしめ封口により電気二重層キャパシタ内部に組み立てる工程と、加熱する工程により電気二重層キャパシタの製造を行う。ここで、アスファルトがストレートアスファルトであることが好ましい。さらに、乾燥の温度が80度以上であることが好ましい。

この他にアスファルトとしてブローンアスファルトも使用可能である。この場合、乾燥の温度は100度以上が好適である。

また加熱後、キャパシタ缶の表面に加熱終了を示すしるしを形成することにより、完成品と中間品との区別ができる。

本発明では、正極と負極と非水溶媒と支持塩を含む電解液とセパレータとガスケットと外部への接続端子を有する電気二重層キャパシタにおいて、製造工程で一度加熱されていることを示すしるしを有することを特徴とする電気二重層キャパシタとした。

本発明では、正極と負極と非水溶媒と支持塩を含む電解液とセパレータとガスケットからなり、略リフロー温度の加熱したことを特徴とする電気二重層キャパシタとした。

本発明は、上記の様な課題を解決するため、リフローハンダ付け実装可能な電気二重層キャパシタの製造において、電気二重層キャパシタ組立後、リフローハンダ付け工程における時間に対する温度のプロファイルと近いプロファイルでキャパシタの熱処理を行った。その後、キャパシタ特性および外観検査を行い、品質に以上のないものについて製造番号と熱処理済みである印として”H”を印字し、端子を溶接した。

この熱処理は、端子溶接後でも有効であるが、ハンダめっきを施した端子の場合は加熱時の容器への付着等を考慮しなければならない。

【発明の実施の形態】

リフローハンダ付け実装可能な電気二重層キャパシタは、製造工程でセル内に異物（水分等）が混入、または電解液の注入量が多いと、セルを製品基板に実装するリフローハンダ付けにおいて、膨らみ、漏液（電解液がセル外部に漏れること）、最悪の場合は破裂を起こす場合があった。セルがリフローハンダ付けにおいて膨らむと端子の構造にもよるが、たいていの場合片方の端子が、基板から浮き上がってしまい導通がとれずキャパシタとして機能しなくなる。漏液により、外部にでた電解液には、支持塩が含まれるため空気中の水分と共に基板の回路を腐食させてしまう。また破裂においては、基板や他の電子部品を損傷してしまう可能性があるため、キャパシタを搭載しようとする製品への損害は非常に大きい。

これらを防止するには、製造ばらつきを極限まで抑えなくてはならず。膨大な費用を要する。例えば、電解液注入の精度を上げるため、高価な電解液注入機を導入する必要がある。しかし、それにおいても、膨らみ、漏液または破裂を完全に防げる保証はなかった。

また、リフローハンダ付け実装可能な電気二重層キャパシタは、リフローハンダ付け後のキャパシタ性能を保証しなければならない。製造のばらつきにより、セル内に異物（水分等）が混入する場合がある。常温におけるキャパシタ特性はほとんど変化がないが、リフローハンダ付け後や保存後急激にキャパシタ特性が劣化することがある。また、電解液の量が少ないとリフローハンダ付け後キャパシタ特性が予想以上に低下することがある。

この様な課題を解決するために、実際のリフローハンダ付けに近い条件で一度熱処理を行った。この熱処理に外観検査やキャパシタ特性（内部抵抗、セル高さ）を調べることににより、製造工程においての異物の混入や電解液の多いキャパシタを取り除くことができる。一度熱処理を施したキャパシタは、その後のリフローハンダ付けで破裂することはない。また、キャパシタ特性もリフローハンダ付け後に大きく変化することはなくなった。

熱処理工程における時間に対する温度のプロファイルは、実際のリフローハンダ付け工程における時間に対する温度のプロファイルにできるだけ近いことが望ましい。リフローハンダ付けでのキャパシタの破裂をほぼ皆無にしたければ、リフローハンダ付けより、高い温度で、しかも長い時間の熱処理を施せばよい。熱処理回数は1回以上が好ましい。回数が多ければ、破裂に対する安全性は増すが、キャパシタ性能が熱により劣化してくるので注意が必要である。

図2に一般的なリフローハンダ付け工程における時間に対する温度のプロファイルを示した。温度はセル表面の温度を示している。熱処理工程における時間に対する温度のプロファイルはこのプロファイルにできるだけ近いことが望ましい。前記加熱する工程における時間に対する温度のプロファイルと、リフローハンダ付け実装時の時間に対する温度のプロファイルとの差は、温度の低い部分ではある程度大きくても良いが、ピーク温度の付近の高い温度の部分では小さくする必要がある。これは熱処理工程において最高到達温度の影響が最も大きいためであ

る。最高到達温度が低ければ、異常なキャパシタを十分に選別できないし、温度が高ければ、キャパシタにダメージを与えることになるためである。実験の結果、プロファイルの差が、0～150℃の領域において時間、温度とも±50%以内、150～180℃の領域において時間、温度とも±20%以内、180℃以上の領域において時間、温度とも±10%以内であれば、十分な効果があることがわかった。

熱処理を行い、外観検査やキャパシタ特性（内部抵抗、セル高さ）を調べ選別したキャパシタに何らかのしるしを付けることは、工程での熱処理有無の確認、および客先でのチェックにおいて非常に有効である。例えば、インクを用いて印字したり、レーザーマーカーによりしるしを付けることができる。

この熱処理は、端子溶接後でも有効であるが、ハンダめっきを施した端子の場合は加熱時の容器への付着等を考慮しなければならない。また溶接後の熱処理で、不良と判断されたキャパシタは、キャパシタのみで不良と判断されたキャパシタに比べ部品と溶接工程が多いため、コスト的に無駄が多くなってしまう。本発明のコイン型電気二重層キャパシタの他の要素部品も、少なくとも200℃以上の耐熱を有する材料で構成する。

電気二重層キャパシタに使用する分極性電極は、おが屑、椰子殻、ビッチなどを賦活処理して得られる粉末状活性炭を、適当なバインダーと一緒にプレス成形、または圧延ロールして用いることができる。また、フェノール系、レーヨン系、アクリル系、ビッチ系などの繊維を、不融化及び炭化賦活処理して活性炭または活性炭素繊維とし、これをフェルト状、繊維状、紙状または焼結体状にしても用いてもよい。また、ポリアニリン(PAN)やポリアセンなども利用できる。活性炭粉末と導電材としてのカーボンブラックと結着材としてのポリ4弗化エチレンとを所定量の割合で混合した後、成形したものが望ましい。

電解質には、特に限定されることなく従来の電気二重層キャパシタや非水二次電池に用いられている非水溶媒が用いられる。上記非水溶媒には、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等が用いられ、具体的には、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ピニレンカーボネート、ジメチルカーボネート(DM

C)、ジエチルカーボネート(DEC)、γ-ブチロラクトン(γBL)、2-メチル-γ-ブチロラクトン、アセチル-γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-エトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル、テトラヒドロフラン(THF)、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、無水マレイン酸、スルホラン、3-メチルスルホランなどの非水溶媒およびこれらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。

リフローハンダ付けように本発明の電気二重層キャパシタを用いる場合は、電解液としては常圧での沸点が200℃以上の非水溶媒が安定であるので、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、γ-ブチロラクトン(γBL)選ばれる単独または複合物で用いることが良好であった。

これら非水溶媒中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化物(例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類)などが挙げられる。前記各不純物は、電極の表面に絶縁性の被膜を形成し、電極の界面抵抗を増大させるものと考えられる。したがって、サイクル寿命や容量の低下に影響を与える恐れがある。また高温(60℃以上)貯蔵時の自己放電も増大する恐れがある。このようなことから、非水溶媒を含む電解質においては前記不純物はできるだけ低減されることが好ましい。具体的には、水分は50ppm以下、有機過酸化物は100

0 ppm以下であることが好ましい。

支持塩としては $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(CH_3)(C_2H_5)_3NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)_4PCF_3SO_4$ 、 $(C_2H_5)_4NPF_6$ 、過塩素酸リチウム ($LiClO_4$)、六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$)、ホウフッ化リチウム ($LiBF_4$)、六フッ化砒素リチウム ($LiAsF_6$)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム ($LiCF_3SO_3$)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$LiN(CF_3SO_2)_2$]、チオシアン塩、アルミニウムフッ化塩などのリチウム塩などの1種以上の塩を用いることができる。これら中で、アンモニウム塩を用いたものが、サイクル特性、保存特性の面で良好であった。

また、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、リン酸エステルポリマー等も上記支持塩と併用し用いることもできる。

ポリマーと支持塩を混合して用いる固体電解質は、溶媒除去法などで作製される。ポリマーと支持塩をアセトニトリルや1、2-ジメトキシエタンなどに溶解した後、本発明のセパレーターに塗布し乾燥する方法である。また、PEOと支持塩を溶解した溶液にポリビロールを分散させ、溶媒を除去する方法もある。メタクリル酸エステルを骨格に持つ複合体 (POE-PMMA) では、モノマーと支持塩の混合物を加熱や光照射により重合させることもできる。

セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち絶縁性の膜が用いられる。リフローハンダ付け用としては、ガラス繊維が最も安定して用いることができるが、熱変形温度が230℃以上のポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミドなどの樹脂を用いることもできる。セパレーターの孔径は、一般にキャパシタ用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10 μmが用いられる。セパレーターの厚みは、一般にキャパシタ用の範囲で用いられる例えば、5~300 μmが用いられる。

ガasketも通常ポリプロピレン等が用いられるがリフローハンダ付けを行う場合は、熱変形温度が230℃以上の樹脂がポリフェニレンサルファイド (PP

S)、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、液晶ポリマー (LCP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂 (PFA)、ポリエーテルエーテルケトン樹脂 (PEEK)、ポリエーテルニトリル樹脂 (PEN)、がリフロー温度での破裂等がなく、しかもリフロー後の保存においてもガスケットの変形による漏液などの問題がなかった。

この他、ポリエーテルケトン樹脂 (PEK)、ポリアリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、フッ素樹脂が使用できる。また、この材料に10重量%程度以下の添加量でガラス繊維、マイカウイスキー、セラミック微粉末等を添加したものであっても、本実験と同様の効果を発揮することが実験によって判明している。

ガスケットの製造方法としては、射出成型法、熱圧縮法等がある。

射出成型法はガスケットの成形方法としては最も一般的である。ただし、コストダウン等により成形精度を犠牲にする場合は、液体シール剤を用い気密を補うことが必須となる。

熱圧縮法は、成形品のガスケット形状よりも厚みの厚い板材を素材成形品として融点以下で熱圧縮成形を行い最終成型品を得る方法である。

一般に素材成形品から融点以下の温度で熱圧縮成形で成形された熱可塑性樹脂の成形品に温度を加えると、元の素材成形品の形状に戻ろうとする性質がある。これにより、本来であれば外缶及び内缶 (金属) とガスケット (樹脂) の間に隙間ができるあるいは缶とガスケットの間に封止に十分な応力が得られなくなるはずの電気二重層キャパシタにこのガスケットを用いることで、熱処理 (リフローはんだ付け等) によるガスケットの膨張で外缶及び缶 (金属) とガスケット (樹脂) の間に隙間ができずあるいは缶とガスケットの間に封止に十分な応力が得られるようになる。また、経時的に元の素材成形品の形状に戻ろうとする性質があり、リフローはんだ付け以外のキャパシタにおいても効果がある。

特にテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂 (PFA) を用いたガスケットにおいては、射出成型で作製したものより、シート状の材料を加熱加圧して作製するコンプレッション成形のものの方が封口性

が良好であった。これは、PFAがゴム弾性を有していることと、射出成型品はリフロー温度で収縮するのに対し熱圧縮成形品はリフロー温度で成形前のシートの厚さに戻ろうとするため、封口部分の内圧が上昇しより一層の封口気密が達成できる。

コイン、ボタン型キャパシタの場合ガスケットと正・負極缶の間にアスファルト、炭化水素系ゴム（ブチルゴム等）、フッ素系オイル、クロロスルホン化ポリエチレン、エポキシ樹脂等の1種または混合物を塗布容易化のために必要に応じ溶剤で薄めた液体シール剤が用いられる。液体シール剤が透明の場合は着色して、塗布の有無を明確にすることも行われる。シール剤の塗布法としては、ガスケットへのシール剤の注入、正・負極缶への塗布、ガスケットのシール剤溶液へのディッピング等がある。

アスファルトと上記の液体シール剤を混合することは有効である。アスファルトと炭化水素系ゴムを混合することは有効である。キャパシタ組立終了後、加熱することによりガスケットと電池ケースの密着性が格段に向上する。密着性向上の原因が、アスファルトそのものが熱でつきやすくなるのか、アスファルト混ぜた炭化水素系ゴムの付着性が改善されるためかは不明であるが、電池ケースとガスケットの密着性が向上し、保存特性、耐漏液性が格段に向上する。

リフローはんだ付け実装可能な電気二重層キャパシタの場合、ガスケットとして硬質のエンジニアリングプラスチックを用いるため、封口の気密性が非リフローはんだ付け電気二重層キャパシタより悪く、保存特性、耐漏液性が悪くなりがちである。そのため、アスファルトを含むシール剤を用いた電池を組み立て後加熱し出荷すれば、リフローはんだ付けにより機器に組み込むまでの間の保存特性、耐漏液性は格段に向上する。リフロー後の保存特性、耐漏液性が維持されることはいうまでもない。

アスファルトはストレートアスファルトおよび、これを酸化重合させたブローンアスファルトを用いることができる。特に、アスファルテンを多く含み粘着性に優れるブローンアスファルトは有効であった。アスファルトの添加量は、シール剤の主成分に対し2重量%以上で有効であった。

加熱温度は、アスファルトを混ぜた液体シール剤が軟化する温度以上であれば

よい。ストレートアスファルトを混ぜた場合は80℃以上、ブローンアスファルトを混ぜた場合は100℃以上が好ましい。この加熱は、実際のリフローハンダ付けに近い条件で一度熱処理を行う本願発明の熱処理工程で行うことが有効である。

分極性電極と集電体を導電性の接着剤により固定することも可能である。導電性の接着剤としては、溶剤に溶かした樹脂に炭素や金属の粉末や繊維を添加したものや導電性高分子を溶解したもの等が用いられる。

電極端子は、金属製で主に0.1～0.3mm程度の板状のステンレス鋼が加工して用いられる。端子の回路基板とハンダ付けされる部分には、金めっき、ニッケルめっき、ハンダめっき等が施されることが多い。電池への溶接は、抵抗溶接法、レーザー溶接法などが用いられる。

本発明のキャパシタは除湿雰囲気または、不活性ガス雰囲気で組み立てることが望ましい。また、組み立てる部品も事前に乾燥するところが好ましい。ペレットやシートおよびその他の部品の乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせる用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、セル全体で2000ppm以下が好ましく、分極性電極や電解質ではそれぞれ50ppm以下にすることが充放電サイクル性向上の点で好ましい。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【実施例】

(実施例1)

図1はコイン型電気二重層キャパシタの断面図である。図中、要素部品は、正極缶101、導電接着材102、分極性電極の正極成形体103、負極缶104、導電接着材105、分極性電極の負極成形体106、電解液109、セパレータ108、ガスケット107を主な構成要素としている。ガスケット107は、PPSを用いている。分極性電極は、活性炭80重量%、導電材のカーボンブラック10重量%、結着材の四フッ化エチレン10重量%を混合、圧延し、シートとした。正極の成形体103は、厚み0.5mm t、直径2.0mm φであり、負極の成

形体106は、厚み0.5mmt、直径2.0mmφとした。正極および負極の成形体の103および106は、各々正極缶101および負極缶104と、導電性カーボン接着材の102および105を用いて接着した。成形体と缶が接着した後の正極および負極の各ユニットは、150℃の温度で、10⁻²torr以下の真空下で熱処理した。

電気二重層キャパシタの作製は、露点が-40℃以下のドライルーム中で行った。負極缶104にガスケット107を挿入し、ガラス繊維製セパレータ108を負極の電極上に載置した後、有機電解液109を注入した後、正極缶101をかして封口した。有機電解液は、沸点が約240℃のプロピレンカーボネート（略称PC）溶媒に、テトラアルキルアンモニウムの4弗化硼酸塩の溶質を溶解したものを使用した。

次に、温風加熱方式のリフロー炉を用いて3000個のキャパシタを加熱した。加熱プロファイルは、図2と同様とした。

その結果破裂したキャパシタが0個、漏液したキャパシタが259個であった。更にキャパシタ特性を測定したところ、高さの上昇したキャパシタが12個、内部抵抗が1割以上上昇したキャパシタ126個発見された。

特性に異常のなかったキャパシタについて、正極端子111と負極端子112をレーザー溶接し、基板に図2と同様のプロファイルでリフローハンダ付けを行った。

基板にハンダ付けを行ったキャパシタについて、外観検査とキャパシタ特性検査を行ったが異常を示したキャパシタは1個もなかった。

（実施例2～43）

図1はコイン型電気二重層キャパシタの断面図である。図中、要素部品は、正極缶101、導電接着材102、分極性電極の正極成形体103、負極缶104、導電接着材105、分極性電極の負極成形体106、電解液109、セパレータ108、ガスケット107を主な構成要素としている。ガスケット107は、材質については表1に示した。分極性電極は、活性炭80重量%、導電材のカーボンブラック10重量%、結着材の四フッ化エチレン10重量%を混合、圧延し、シートとした。正極の成形体103は、厚み0.5mmt、直径2.0mmφで

あり、負極の成形体106は、厚み0.5mm \pm 、直径2.0mm ϕ とした。正極および負極の成形体の103および106は、各々正極缶101および負極缶104と、導電性カーボン接着材の102および105を用いて接着した。成形体と缶が接着した後の正極および負極の各ユニットは、150℃の温度で、10 \sim 2torr以下の真空下で熱処理した。

正極缶に塗布する液体シール剤110は、市販のブチルゴム系接着剤（ブチルゴム30重量%、残りトルエン）とブローンアスファルトをトルエンに溶かしたものを正極缶の内側に注射器により塗布し、ドライルーム内で120℃乾燥して用いた。シール剤の組成については表1に示した。

ガスケットに塗布する液体シール剤は、市販のブチルゴム系接着剤（ブチルゴム30重量%、残りトルエン）とブローンアスファルトをトルエンに溶かしたものをガスケットの溝に注射器により塗布し、ドライルーム内で120℃乾燥して用いた。シール剤の組成については表1に示した。

電気二重層キャパシタの作製は、露点が -40°C 以下のドライルーム中で行った。負極缶104にガスケット107を挿入し、ガラス繊維製セパレータ108を負極の電極上に載置した後、有機電解液109を注入した後、正極缶101をかしめて封口した。有機電解液は、沸点が約 240°C のプロピレンカーボネート（略称PC）溶媒に、テトラアルキルアンモニウムの4弗化硼酸塩の溶質を溶解したものを使用した。

次に、温風加熱方式のリフロー炉を用いて各500個のキャパシタを加熱した。加熱プロファイルは、図2と同様とした。

作製したキャパシタに2.5V電圧を印可し、60℃、20日間保存し、ショート状態で1時間以上保持した。100 Ω の保護抵抗をさした状態で2.5Vで30分充電後、100 μA で放電し、1.5 \sim 2.0Vでの容量を測定した。比較例1として液体シール剤にアスファルトを添加しないものを500個作製した。結果を表1に示した。

【表1】

アスファルトを添加しない比較例1のキャパシタは、加熱により8個漏液が発生した。保存後の容量も他に比べて低下している。また、アスファルトを1重量%

添加したキャパシタにおいても漏液が発生した。1重量%の漏液の個数は、実施例2より実施例9が少ないことからブローンアスファルトの方が少量の添加で効果があることが推測できる。アスファルトを2重量%以上添加したキャパシタは、漏液もないし、保存後の容量の劣化もない。

ブチルゴム系接着剤のブチルゴムに対し50重量%以上アスファルトを添加した場合でもキャパシタ性能は良好であるが、キャパシタ製造時にはみ出した液体シール剤がべたつき、生産性を下げる可能性がある。

【発明の効果】

コイン型（ボタン型）でリフローハンダ付け実装可能な電気二重層キャパシタは、製造工程のばらつきでによりキャパシタを製品基板に実装するリフローハンダ付けにおいて、膨らみ、漏液（電解液がキャパシタ外部に漏れること）、最悪の場合は破裂を起こすことが懸念されていたが、本願発明の加熱を実施した後、キャパシタを出荷することにより、客先でのリフロー工程で、膨らみ、漏液が発生することがなくなった。

また、液体シール剤にアスファルトを添加することにより、本発明の加熱実施後のシール性が向上し、保存特性、耐漏液性が格段に向上した。

【発明の効果】

コイン型（ボタン型）でリフローハンダ付け実装可能な電気二重層キャパシタは、製造工程のばらつきによりキャパシタを製品基板に実装するリフローハンダ付けにおいて、膨らみ、漏液（電解液がキャパシタ外部に漏れること）、最悪の場合は破裂を起こすことが懸念されていたが、本願発明の加熱を実施した後、キャパシタを出荷することにより、客先でのリフロー工程で、膨らみ、漏液が発生することがなくなった。

また、液体シール剤にアスファルトを添加することにより、本発明の加熱実施後のシール性が向上し、保存特性、耐漏液性が格段に向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のリフローハンダ付け実装可能な電気二重層キャパシタの断面図

【図2】

リフローハンダ付け工程における時間に対する温度のプロファイル

【符号の説明】

- 1 0 1 正極ケース
- 1 0 2 導電接着剤
- 1 0 3 正極形成体
- 1 0 4 負極ケース
- 1 0 5 導電接着剤
- 1 0 6 負極成形体
- 1 0 7 ガスケット
- 1 0 8 セパレータ
- 1 0 9 電解液
- 1 1 0 液体シール剤
- 1 1 1 正極端子
- 1 1 2 負極端子

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リフローハンダ付け可能な、電気二重層キャパシタの提供。

【解決手段】 電気二重層キャパシタ組立後、リフローハンダ付け工程における時間に対する温度のプロファイルと近いプロファイルでキャパシタの熱処理を行い、その後、端子を溶接した。

【選択図】 図1